

機関番号：22604

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350020

研究課題名 (和文) 究極の伸張度を有するオリゴアセチレンの合成研究

研究課題名 (英文) Synthetic studies on well conjugated oligocetylenes

研究代表者

杉浦 健一 (KEN-ICHI SUGIURA)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：60252714

研究成果の概要 (和文)：本申請研究は、極限まで伸張したオリゴアセチレン分子 (OA) の合成を目指し、その基本的な性質の評価を行ったものである。OA は、1800 年代から多くの合成化学者の興味を惹きつけてきたが、その速度論的不安定性は著しく増大し、単離は極めて難しい。そこで、アセチレンの両末端にポルフィリンを導入することを計画し、アセチレンの数が 2 個、4 個、6 個、8 個、10 個を有した化合物の系統的合成に成功し、その性質を評価した。

研究成果の概要 (英文)：This project aimed at the synthetic studies on structurally well defined oligoacetylenes (OAs). OAs had been attracting much attention because of their simple conjugation manner of π -electrons. However, their kinetic instability prevented the progress of this class of materials. This project adopted metalloporphyrins as the kinetic-protecting group terminating OAs. This strategy enabled to isolate a series of OAs with the number of acetylenes, 2, 4, 6, 8, and 10.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：構造有機化学

1. 研究開始当初の背景

π 電子共役系は、化学を形作る基礎概念の一つである。それは、単結合と多重結合とが交互に連なった分子構造として定義される。例えば、最も単純な π 電子共役系としてポリエチレンが考えられる。二つのエチレン分子からブタジエンが導かれ、ブタジエンからはヘキサトリエンが、そしてこの繰り返しを無限に行うことによりポリアセチレンが導かれる。ポリエチレンの化学からは、芳香族性のような重要な結論はもとより、自然界に於けるカロチノイドの化学や視覚物質 (レチナール) のメカニズムに関する知見、さらにはポリアセチ

レンのような機能性材料-低次元物理学の創出等、極めて多くの波及的成果が得られた。

ところで、二重結合を三重結合に変換したオリゴアセチレン (OA) は、1800 年代から多くの合成化学者の興味を惹きつけてきた。これらは最も単純な π 電子拡張系と考えられ、その合成と評価は基礎化学・科学として極めて重要であるからである。近年では炭素の新しい同素体として、アセチレンを無限に伸ばしたカーバインの構造が提唱されており、それと同定される物質が隕石の衝突によって形成されたクレーターの中から見出されたとの報告もなされている。あるいは、星間物質には、多種のオリゴインが存在することが

確実視されており、宇宙化学や物質進化の観点からも大きな注目を集めている。

しかしながら、OA の π 電子共役系が伸張すると、その速度論的不安定性は著しく増大し、単離は極めて難しい。OA 類の速度論的不安定性は、固体中、あるいは高濃度の溶液状態において、ある分子のアセチレン部位に、もう一分子のアセチレンが接近することにより分子間の結合生成反応が生じ、ポリジアセチレン類似の生成物が容易に得られてしまうからであると考えられる。このことを踏まえ、日本の中川正澄を近代アセチレン化学の開祖とし、世界中の多くの研究者が末端に嵩高い置換基を導入することにより、問題解決に取り組んできた。これまでに、ピレンや dendrimer、あるいは有機金属等の導入が報告されている。しかしながら、分子の不安定性を完全に解消することは難しく、一昨年度、アセチレンを 14 個つらねたオリゴアセチレンが不安定分子種として報告されたに過ぎない。

このような背景の下、申請者は 2003 年、8 個のアセチレンからなる OA (オクタイン) の両末端にポルフィリンを導入した分子を報告した (次頁の分子構造)。申請者はアセチレンの数が 2 個、4 個、6 個、8 個有した化合物の系統的合成に成功しており、その性質を評価した。その結果、この物質群は実験室雰囲気下で著しく安定であり、対応する既報の OA の不安定性とは一線を画する。このことにより、金属ポルフィリンが終端に適した原子団であることが、明らかとなった。

2. 研究の目的

本研究では、終端に金属ポルフィリンを用いた OA を設計し、その系統的な合成を遂行する。既報の最も長い OA は、アセチレンの数が 14 であるが、申請者の予備実験の結果、アセチレンの数を 10~12 個程度まで増やすことが可能であると予測している。従って、本研究で合成を目指す最終到達化合物は、アセチレンを 12 個有した下図の分子である。

この分子を合成するに当たって考慮したのは、以下の三点である。

[分子設計 1] 速度論的安定化の誘起: ポルフィリンは、比較的大きな分子である為、オリゴアセチレンに対して速度論的安定化が期待できる

[分子設計 2] 共役に伴う熱力学的安定化の誘起: ポルフィリンは 18π 電子系を有する芳香族化合物であり、オリゴアセチレンと直接結合させることにより両者を共役させることが出来、そのことによる熱力学的安定性の獲得が期待できる。

[分子設計 3] 容易な機能評価: ポルフィリンはその電子系に基づく多彩な性質、例えば、

低いエネルギーによる光学遷移-失活過程、常磁性金属を挿入することによる開殻化学種の発現、光誘起電子・エネルギー移動等の性質を有する為、それらの性質を手がかりとしてオリゴアセチレンの性質を詳細に評価することが期待できる。

本合成では、アセチレン数が 2 個から 30 個までの OA を系統的に全て合成する (但し、合成上の制約から、アセチレンの数は偶数のみ)。このような分子を合成し、アセチレンの伸張に伴う性質の評価を行なう。具体的には、以下の三点を目標に掲げ、研究を実施した。

[目的 1] 可視-紫外吸収スペクトルと電気化学の手法を用いたフロンティア軌道に関する考察。

[目的 2] 振動スペクトルと理論計算を用いたアセチレン部位の結合次数・結合交替に関する評価。

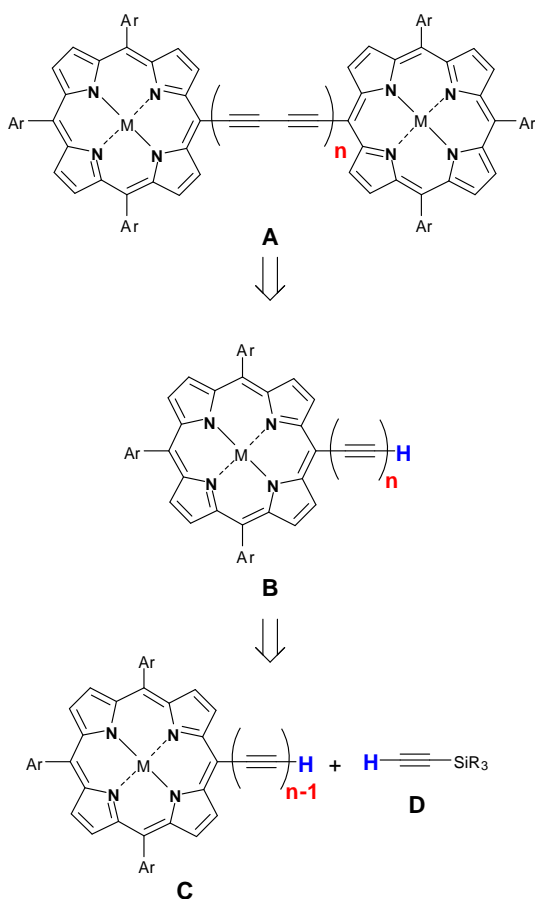
[目的 3] アセチレンを通じた電子や励起エネルギーの移動の様子の評価。

3. 研究の方法、及び 4. 研究成果

本研究では、以下の記した手法によって成果を得た。

【合成】

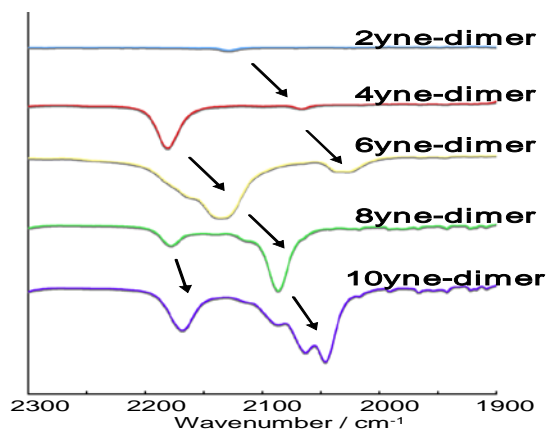
アセチレンの伸張を目的として、様々な反応が開発されている。しかしながら、ポルフィリンが様々な反応試薬に対して反応活性化学種であることを考慮すると、アセチレン類の酸化的カップリング反応が最も有効であると考えた。これを利用し、以下のような逆合成を計画した。まず、文献記載の方法に従い、アセチレンが置換したポルフィリン C を得た。これに対し、ケイ素で保護をしたアセチレン D と混合カップリングを行い、B に導いた。この反応の際、D を大過剰用いることにより、B を選択的に得ることが出来た。反応条件を詳細に評価した結果、D を C に対して 5 倍当量用いることにより B をほぼ定量的に得ることが出来た。得られた B の保護基を除去し、同様の反応を繰り返すことにより、ポルフィリンにトリアセチレン、テトラアセチレンが置換した中間体 B を得ることが出来た。これらの反応では、アセチレン部位が伸張するにしたがって反応性が極端に高くなり、アセチレン置換ポルフィリン同士のカップリング生成物の収率が増加した。この副反応を抑えるために、用いる D の当量を増やすことが考えられ、テトラアセチレン体を得る際には、30 当量の D を用いることにより、約 40% の収率で B を得た。得られた B の保護基を再び除去し、ホモカップリングを行うことで目的物を得た。



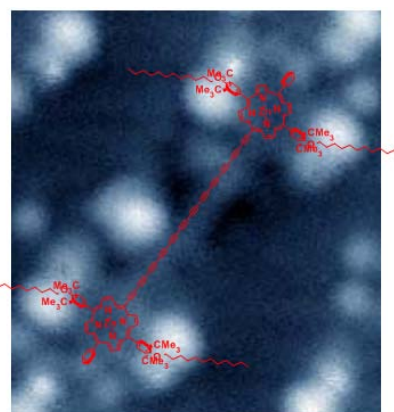
得られた標的化合物 A は、実験室条件下で安定であり、通常の有機合成化学の手法、例えば、カラムクロマトフィーや再結晶の操作を行うことが可能であった。本研究終了までにアセチレンの数が 10、あるいは 12 のものまで得ることが出来たが、これらには若干の不純物が含まれており、研究期間終了後も、それらの精製について検討を行っている。

【性質の評価】

標的化合物 A は、常法、即ち ^1H 、 ^{13}C -NMR 等を含むスペクトル法によって構造の同定を行った。ここでは、赤外スペクトルの結果を示す。通常、アセチレンは 2100cm^{-1} 近傍に強度の弱い吸収を示すに過ぎないが、アセチレンの数を増やすにしたがって、その強度は著しく増加し、かつ、低エネルギー側にシフトして観察された。理論計算による考察を行った結果、各アセチレンが共同して B モードの振動を形成したことが強度増加の理由であり、又、アセチレンの結合次数の低下が低波数側へのシフトの理由である。後者については、アセチレンの数を増やすにしたがってクムレン型の共鳴構造の寄与が大きくなると解釈して矛盾が無い。



さて、本研究で得られた OA 類に関する知見を生かし、将来は分子を用いたエレクトロニクスへ展開することも視野に入れている。そのための足がかりとして、走査トンネル顕微鏡を用いた単分子計測を行った。その結果、単分子計測に成功するとともに、アセチレン部分を明瞭に可視化することが出来、分子エレクトロニクスの将来への足がかりとすることが出来た。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① Ken-ichi Yamashita, Michihiro Tsuboi, Motoko S. Asano, and Ken-ichi Sugiura, “Facile aromatic Finkelstein iodination (AFI) reaction in 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone” *Synthetic Communications* (2011) in press.

② Yamashita, Ken-ichi; Akita, Yasuhiro; Asano, Motoko S.; Tanaka, Hiroyuki; Kawai, Tomoji; Sugiura, Ken-ichi. “A proposal

for a new porphine substitution motif aimed at advanced materials: introduction of 4-alkoxy-3,5-diisopropylphenyl groups on porphine” Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (2010), 14(12), 1040-1051.

③Takami, Tomohide; Ye, Tao; Pathem, Bala Krishna; Arnold, Dennis P.; Sugiura, Ken-ichi; Bian, Yongzhong; Jiang, Jianzhuang; Weiss, Paul S. “Manipulating Double-Decker Molecules at the Liquid-Solid Interface” Journal of the American Chemical Society (2010), 132(46), 16460-16466.

④Asano, Motoko S.; Tomiduka, Kazuhito; Sekizawa, Keita; Yamashita, Ken-ichi; Sugiura, Ken-ichi. “Temperature-dependent emission of copper(I) phenanthroline complexes with bulky substituents: estimation of an energy gap between the singlet and triplet MLCT states” Chemistry Letters (2010), 39, 376-378.

⑤浅野素子、杉浦健一、山下健一、“二中心相互作用系・ポルフィリン二量体の励起状態とスピン科学—中間的相互作用の場合、7, 93-99 (2009)

⑥杉浦健一、山下健一、浅野素子、波田雅彦、“ π 電子拡張系における Hartree-Fock の分子対称性の崩れと環状ポルフィリン多量体の電子状態” 固体物理, 43 (11), 129-136 (2008)

[学会発表] (計4件)

① Ken-ichi Sugiura 「A Proposal of Contemporary Substitution Motif for Porphine Aiming at the Future Advanced Materials: Introduction of 4-alkoxy-3,5-di-*iso*-propylphenyl (DIPP) Groups on Porphine」(招待講演), 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanine, 2010年、7月4-9日、アルバカーキー、アメリカ合衆国

② Ken-ichi Sugiura, 「Syntheses and Photochemistries of Shape Persistent Macrocycles Based on Porphyrin and Pyrene」(招待講演), The 7th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2010, 2010年、10月23-26日、テグ、大韓民国

③ Ken-ichi Sugiura, Ken-ichi Yamashita, Motoko S. Asano, Masahiko Hada, Hiroyuki Tanaka, and Tomoji Kawai (Invited), 「Synthesis and Single Molecule Characterization of Cyclic Porphyrin Oligomers: Triangles and Squares」(招待講演、Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (Moscow, Russia, July 6 -11, 2008)

④ Ken-ichi Sugiura, Ken-ichi Yamashita, Motoko S. Asano, and Masahiko Hada (Invited) 「Synthesis and Theoretical Studies on π -Conjugated Cyclic Porphyrin Oligomers」(招待講演)、International Conference of Computational Methods in Science and Engineering 2009, ICCMSE 2009 (ロドス, ギリシャ, 9/27-10/2, 2009)

[図書] (計1件)

①杉浦健一、“分子ワイヤーの合成技術”(松重和美, 田中一義, 和田泰雄 監修)、(シーエムシー出版, 2009), 分子エレクトロニクスの基盤技術と将来展望 第II部、第二章、pp. 96-112

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.sci.metro-u.ac.jp/chem/in1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉浦 健一 (SUGIURA KEN-ICHI)
首都大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 60252714

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者